



Espacenet

Bibliographic data: DE 69533546 (T2)

Highly abrasion-resistant, flexible coatings for soft substrates

Publication date: 2005-04-14

Inventor(s): PETRMICHL RUDOLPH HUGO [US]; KNAPP BRADLEY J [US]; KIMOCK FRED M [US]; DANIELS BRIAN KENNETH [US] +

Applicant(s): MORGAN ADVANCED CERAMICS INC [US] +

Classification:

- **international:** B05D1/12; B05D5/00; B05D7/24; C23C16/00; C23C16/02; C23C16/30; C23C16/44; C23C16/50; C23C16/513; G02B1/10; B29C59/16; (IPC1-7): B05D3/02; B05D7/24; C23C16/02; C23C16/30; C23C16/50; G02B1/10
- **European:** B05D7/24E; C08J7/12A; C23C16/02D4; C23C16/30; C23C16/513; G02B1/10B

Application number: DE19956033546T 19950301

Priority number (s): US19940205954 19940303; WO1995US02761 19950301

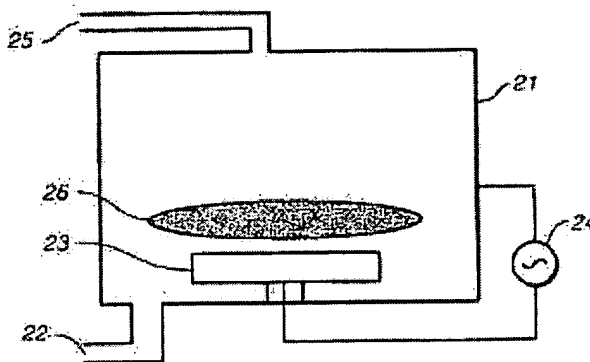
Also published as:

- US 5679413 (A)
- US 5618619 (A)
- WO 9524275 (A2)
- WO 9524275 (A3)
- JP 10500609 (T)
- more

Abstract not available for DE 69533546 (T2)

Abstract of corresponding document: US 5679413 (A)

An abrasion wear resistant coated substrate product is described comprising a substrate and an abrasion wear resistant coating material comprising carbon, hydrogen, silicon, and oxygen. The abrasion wear resistant coating material has the properties of Nanoindentation hardness in the range of about 2 to about 5 GPa and a strain to microcracking greater than about 1% and a transparency greater than 85% in the visible spectrum. The coated products of the present invention are suitable for use in optical applications such as ophthalmic lenses or laser bar code scanner windows. In the method for making the products, the substrate is first chemically cleaned to remove contaminants. In the second step, the substrate is inserted into a vacuum chamber, and the air in said chamber is evacuated. In the third step, the substrate surface is bombarded with energetic ions and/or reactive species to assist in the removal of residual hydrocarbons and surface oxides, and to activate the surface. After the substrate surface has been etched, a protective, abrasion-resistant coating is deposited by plasma or ion beam deposition. Once the chosen thickness of the coating has been achieved, the deposition process on the substrates is terminated, the vacuum chamber pressure is increased to atmospheric pressure, and the coated substrate products having improved abrasion-resistance are removed from the vacuum chamber.





(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 33 546 T2** 2005.04.14

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 748 259 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 33 546.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US95/02761**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 913 563.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 95/024275**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.03.1995**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.09.1995**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.12.1996**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.04.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B05D 3/02**

**C23C 16/30, B05D 7/24, G02B 1/10,
C23C 16/50, C23C 16/02**

(30) Unionspriorität:

205954 03.03.1994 US

(73) Patentinhaber:

**Morgan Advanced Ceramics, Inc., Hayward, Calif.,
US**

(74) Vertreter:

Meissner, Bolte & Partner GbR, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU,
MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**PETRMICHL, Rudolph Hugo, Center Valley, US;
KNAPP, Bradley J., Kutztown, US; KIMOCK, Fred
M., Macungie, US; DANIELS, Brian Kenneth,
Emmaus, US**

(54) Bezeichnung: **HOCHABRIEBFESTE, FLEXIBLE BESCHICHTUNGEN FÜR WEICHE SUBSTRATE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf Beschichtungen, die das Substrat vor Verschleiß und Abrieb schützen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Beschichtungen, die für den Schutz von Substraten wie z. B. Sonnenbrillengläsern aus Kunststoff, augenheilkundlichen Linsen und Fenstern von Barcodescannern vor Kratzern und Abrieb nützlich sind, sowie auf ein Verfahren zu deren Herstellung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es gibt zahlreiche Verfahren aus dem Stand der Technik zur Beschichtung von Substraten zur Verbesserung des Leistungsvermögens, z. B. der Lebensdauer, der Abrasionsverschleißfestigkeit und ähnlicher Eigenschaften. Ein Beispiel ist der Fall von Sonnenbrillengläsern aus Kunststoff oder Kunststoffgläsern bei Sehhilfen. Da Kunststoff leicht verkratzt, sind abriebfeste Beschichtungen erwünscht, die die Oberfläche von Kunststoffgläsern schützen und ihre Nutzlebensdauer verlängern können. Die für eine solche Beschichtung erwünschten Attribute sind hohe Übertragung von sichtbarem Licht, hohe Klarheit, vollkommene Abwesenheit von Farbe, Abriebschutz wie bei Glas oder besser, chemischer Schutz im Fall von Sicherheitsglas und Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Wärme und UV-Strahlung.

[0003] Nicht-sprödes Verhalten in Kombination mit Biegsamkeit ist ebenfalls wünschenswert, so dass eine Verschlechterung der Stoßfestigkeit der Linse vermieden wird und tiefe Kratzer weniger auffallen. Andere Vorrichtungen zur optischen Übertragung können eine völlige Biegsamkeit erfordern. Biegsamkeit oder umgekehrt sprödes Verhalten kann durch Dehnen oder Biegen einer Probe mit der Beschichtung auf der konvexen Oberfläche und Messen der prozentualen Verlängerung ($100 \Delta L/L$), bei der die Beschichtung versagt, d. h. feine Risse entwickelt, größenmäßig bestimmt werden. Dies wird nachfolgend als Dehnung bis Mikroriss bezeichnet. Beschichtungen für Flugzeugfenster beispielsweise müssen mindestens 1% Dehnung bis Mikroriss aufweisen. Auch Fenster für Segel oder Cabrioletverdecke sollten so biegsam sein, dass man sie ohne dauerhafte Beschädigung falten kann. Um eine solche Beschichtung marktfähig zu machen, muss das Abscheidungsverfahren schnell, kostengünstig, zuverlässig und reproduzierbar sein.

[0004] Auf dem Markt für augenheilkundliche Gläser vertriebene Kunststoffgläser werden hauptsächlich durch Eintauchen in oder Schleuderbeschichten mit Acryl und Polysiloxan beschichtet. Diese Beschichtungen verbessern die Abriebfestigkeit des beschichteten Glases im Vergleich zu dem unbeschichteten Glas signifikant. Dies gilt insbesondere für Polycarbonat, das einem starken Abrieb unterliegt. Eine verbesserte Abriebfestigkeit der beschichteten Gläser ist dennoch immer ein großes Problem in der Industrie der Augenheilkundegläser. Das industrielle Ziel ist es, Kunststoffgläser zu erhalten, die dieselbe Abriebfestigkeit aufweisen wie Gläser aus Glas. Die Abriebfestigkeitseigenarten der derzeit im Handel erhältlichen Kunststoffgläser sind im Vergleich zu denen von Glas schlecht. Daher muss man beim Kauf einer Brille zwischen Glas, das sehr abriebfest, aber dafür schwer ist, und Kunststoff, der leichter, aber dafür weniger abriebfest ist, wählen.

[0005] Es ist bekannt, dass Plasmaabscheidung zu Beschichtungen führt, die eine sehr viel bessere Abriebfestigkeit, chemische Beständigkeit und dergleichen aufweisen als Beschichtungen, die nach den zuvor erwähnten nass-chemischen Verfahren erzeugt werden. Sehr harte, nicht-kristalline Beschichtungen lassen sich leicht herstellen, z. B. indem man das Substrat auf die kapazitiv gekoppelte („kraftbetriebene“) Elektrode in einem Hochfrequenzreaktor legt und das Substrat einem Hochleistungs-/Niedrigdruck-Methanplasma aussetzt. Solche Beschichtungen, die allgemein als diamantartiger Kohlenstoff (DLC) bezeichnet werden, können auch hergestellt werden, indem man das Substrat einem Strahl energiereicher Kohlenwasserstoffionen aussetzt, die bei sehr niedrigen Drücken in einer Ionenquelle erzeugt werden.

[0006] In dem Hochfrequenzplasma wird das Substrat, genau wie in dem Ionenstrahlverfahren, aufgrund der Gegenwart einer großen negativen Vorspannung an der kraftbetriebenen Elektrode ebenfalls mit energiereichen Ionen aus dem Plasma bestrahlt. Werden die Substrate von der kraftbetriebenen Elektrode entfernt angebracht, werden sie lediglich mit energiearmen Ionen bestrahlt (weniger als 20 eV). Die Eigenschaften der Beschichtungen hängen empfindlich von der Energie der Ionen, d. h. der Vorspannung ab, die durch Einstellen von Hochfrequenzleistung und Druck gesteuert werden kann. Eine niedrige Vorspannung erzeugt im Allgemeinen Polymerbeschichtungen, die weich und gelb sind und eine Dehnung bis Mikroriss von mehr als 5% sowie eine geringe Eigenspannung aufweisen. Andererseits sind die Beschichtungen unter hoher Vorspannung sehr hart (daher der Begriff diamantartig), schwarz und spröde und weisen eine hohe innere Druckspannung auf.

[0007] Es gibt zahlreiche Techniken, bei denen die Abscheidung ohne Beschuss mit energiereichen Ionen erfolgt. Bei diesen sogenannten Plasmapolymerisationsverfahren erfolgt die Steuerung der Beschichtungseigenschaften wie z. B. Härte hauptsächlich durch Auswahl der geeigneten Vorläufergaschemie, Substrattemperatur und W/FM-Parameter. Bei dem W/FM-Parameter handelt es sich um die Plasmaenergie pro Einheitsmasse Monomer, wobei W die Leistung, F die Volumenfließgeschwindigkeit und M das Molekulargewicht der Vorläufer ist (siehe Sharma A. und Yasuda H., J. Appl. Polym. Sci., Band 38, Seite 741 (1980)). Andererseits weisen ionengestützte Verfahren den zusätzlichen Parameter des Ionenbeschusses auf, der eine weitere Steuerung der Beschichtungseigenschaften und damit eine breitere Auswahl der Verfahrensbedingungen ermöglicht. Ionenbeschuss beeinträchtigt nicht nur die Dichte und Härte, sondern auch die Morphologie der Beschichtung, die die optische Klarheit, d. h. den Grad, bis zu dem die Beschichtung Licht streut und trüb erscheint, bestimmt.

[0008] Es ist allgemein bekannt, dass der Schutz von weichen Substraten vor Abrieb, der durch feines Abriebmaterial erzeugt wird, wie es bei dem bei Abriebtests verwendeten CS10F-Taber-Rad vorkommt, eine Beschichtungsdicke von mehr als 1 Mikrometer erfordert. Aufgrund der hohen Druckspannung ist eine Abscheidung von DLC auf weichen Kunststoffen wie z. B. Polycarbonat in einer Dicke von mehr als 0,5 Mikrometer ohne Bildung von Spannungsrissen schwierig. DLC eignet sich daher nicht als Abriebschutzschicht auf solchen Substraten. Die weicheren Plasmapolymere können zwar in sehr viel größerer Dicke abgeschieden werden, doch Beschichtungen dieses Typs aus Kohlenwasserstoffvorläufergasen können nicht für Anwendungszwecke eingesetzt werden, bei denen wasserhelle Beschichtungen erforderlich sind.

[0009] Es ist bekannt, dass die Farbe der Beschichtung stark reduziert wird, wenn Organosilizium-Speisegase anstelle von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Bei der Verwendung von Alkylsiloxan- oder Alkylsilazan-Speisegasen, die Si-O-Si- oder Si-NH-Si-Bindungen aufweisen, ist die Abriebfestigkeit jedoch nicht viel besser als die nass-chemischer Polysiloxanbeschichtungen. Andererseits ist auch bekannt, dass die Härte der Beschichtung beim Mischen dieser Monomere mit Sauerstoff zunimmt. Es ist bekannt, dass bei Verwendung von Alkoxysilanen (die Si-O-C-Bindungen besitzen) ebenfalls härtere Beschichtungen entstehen.

[0010] Da man allgemein glaubt, dass für eine glasartige Abriebfestigkeit Beschichtungen notwendig sind, die so hart wie Glas sind, konzentrierte man sich im Stand der Technik bislang auf die Verwendung verdünnter Mischungen von Silanen oder Organosiloxanen in O₂ oder auf die Verwendung von Organosiliziumvorläufern mit zahlreichen Alkoxysubstituenten. Im Stand der Technik arbeitete man viel mit Plasmapolymerisationstechniken ohne Substratvorspannung. Ionenbeschuss ist dahingehend günstig, dass er die Oberflächenmobilität der Abscheidungsarten verbessert und zu glatteren und weniger trüben Beschichtungen führt. Bei den Plasmapolymerisationstechniken wie z. B. Mikrowellenabscheidung kann dieselbe Wirkung durch Erhöhung der Substrattemperatur erzielt werden; dies ist jedoch durch die Temperaturstabilität des Substrates begrenzt. Weiterhin erfordert die Abscheidung harter Beschichtungen mittels Plasmapolymerisation hohe W/FM- und niedrige Druckbedingungen; daher ist die Abscheidungsgeschwindigkeit typischerweise sehr viel geringer als bei den ionengestützten Verfahren. Zwar kann die Mikrowellenabscheidung zu einer Geschwindigkeit führen, die der der ionengestützten Verfahren ähnelt, doch eine hohe Entladungsleistungsdichte kann zu Teilchen im Submikrometerbereich in dem Plasma führen, was wiederum in trüben Beschichtungen resultieren kann (siehe Wrobel, A. M., Kryszewski, M., Progr. Colloid Polym. Sci., Band 85, Seite 9 (1991)).

[0011] Die nachfolgenden Patente veranschaulichen Beschichtungsverfahren und abriebfeste Beschichtungen aus dem Stand der Technik:

[0012] Zehender et al., US-Patent Nr. 4,085,248, beschreiben ein Plasmapolymerisationsverfahren zur Herstellung einer Schutzschicht für einen optischen Reflektor durch Beschichten des Reflektors mit verdampftem Al und anschließende Abscheidung einer Organosiliziumschicht aus einer mittels eines Heizdrahtes erzeugten elektrischen Entladung.

[0013] Kubachi, US-Patent Nr. 4,096,315, offenbart ein Verfahren zur Erzeugung einer Schutzschicht auf einem optischen Polymersubstrat, das die Plasmapolymerisation eines Organosiliziumgases und das nachfolgende Einwirken eines nicht-abscheidenden Plasmas zur Vernetzung und Entspannung einschließt. Kubachi lehrt, dass die Eigenspannung seiner Beschichtungen deren Dicke auf Kunststoffen auf weniger als 3 µm begrenzt.

[0014] Kaganowicz, US-Patent Nr. 4,168,330, beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung einer Siliziumdioxid-schicht auf einem Substrat durch Aktivierung eines Gemisches von zyklischen Siloxanen und Sauerstoff „um das Substrat mittels einer Glimmentladung“. Es wird gelehrt, dass dieses Plasmapolymerisationsverfahren zur Abscheidung dünner dielektrischer Schichten auf Audio-/Videodiscs konzipiert wurde.

[0015] Letter, US-Patent Nr. 4,217,038, offenbart und beansprucht eine sauerstoffdurchlässige, weiche und biegsame Kontaktlinse, die eine Polysiloxanlinse und eine hochfrequenz-sputterabgeschiedene SiO_2 -Schicht, die dünner als 8000 Å ist, umfasst. Letter lehrt, dass diese beschichtete Linse gefaltet oder nach hinten gebogen werden kann, ohne dass sie zerbricht. Bei dem Abscheidungsverfahren wurde die Linse nicht vorgespannt; daher war die durchlässige Beschichtung offensichtlich nicht ganz dicht. In jedem Fall ist bekannt, dass solche dünnen Beschichtungen eine geringe Abriebfestigkeit aufweisen.

[0016] Tajima et al., US-Patent Nr. 4,649,071, offenbaren und beanspruchen ein Substrat mit einer klassierten Zweikomponenten-Einzelschicht oder -Mehrfachschicht, wobei sich die stärker haftende Komponente auf der Substratseite der Beschichtung und die eher schützende Komponente auf der anderen Seite befindet. Die Veränderung der Beschichtungseigenschaften wird bei diesem Plasmapolymersationsverfahren alleine durch Veränderung der Speisegaszusammensetzung erzielt.

[0017] Kieser et al., US-Patent Nr. 4,661,409, beschreiben ein Mikrowellenabscheidungsverfahren zur Herstellung harter DLC-Beschichtungen auf großen Oberflächen unter Verwendung von Siloxan- oder Silazanzwischen-schichten zur verbesserten Haftung.

[0018] Enke et al., US-Patent Nr. 4,762,730, offenbaren und beanspruchen ein vorgespanntes Hochfrequenz-plasmaverfahren zur Abscheidung einer transparenten Schutzbeschichtung auf einem optischen Kunststoff-substrat. Bei diesem Verfahren entstehen im Wesentlichen Siliziumdioxidbeschichtungen, die aus einem Gemisch von Siloxan- oder Silazanmonomeren und Sauerstoff bestehen, wobei der Sauerstoffpartialdruck mindestens fünf Mal höher ist als der des Monomers, und genauso hart wie oder härter als Quarz sind.

[0019] Ovshinsky et al., US-Patent Nr. 4,777,090, beschreiben ein Mikrowellenabscheidungsverfahren zur Herstellung einer Beschichtung mit klassierter Zusammensetzung auf weichen Substraten aus im Wesentlichen Kohlenstoff an dem Substrat und SiO_x von dem Substrat entfernt, wobei x 1,6 bis 2,0 beträgt.

[0020] Die Kohlenstoffzwischen-schicht dient der Verbesserung der Haftung. Es wurden Daten präsentiert, die darauf deuten, dass diese Beschichtungen bei einer Konzentration von 5% trüb sein können.

[0021] Sliemers et al., US-Patent Nr. 4,778,721, offenbaren ein Verfahren zur Herstellung einer abriebfesten Plasmabeschichtung durch Beschränken des Monomers auf alkoxy-substituierte Silane oder Mischungen davon mit 30% oder weniger Sauerstoff. Es wird gelehrt, dass diese Beschichtungen viel härter sind als diejenigen, die man aus herkömmlichen Organosiliziummonomeren wie z. B. Hexamethyldisiloxan erhält. Gemäß diesen Lehren können diese Beschichtungen außerdem in einer Vielzahl „herkömmlicher“ Plasmareaktoren hergestellt werden, doch die Erfinder beziehen sich speziell auf den Reaktor von Fletcher et al., US-Patent Nr. 3,847,652, der keine Vorrichtungen zum Vorspannen des Substrates besitzt.

[0022] Custer et al., US-Patent Nr. 4,783,374, offenbaren einen beschichteten Artikel mit einer plasmaerzeugten, abriebfesten und im Wesentlichen transparenten Beschichtung aus einem Vorläufergasgemisch aus einem Silan, einem Alken und Sauerstoff. Es werden mittels Hochfrequenz- und Mikrowellenabscheidung erzeugte Beschichtungen diskutiert. Gemäß den Lehren „reduziert die Reduzierung der Hochfrequenzleistung auf weniger als 200 W (0,6 W/in² Kathodenfläche) die Gelblichkeit“. Die in diesem Patent belegte „glasartige“ Abriebleistung wurde daher mit einer gelben Beschichtung erzielt.

[0023] Benz et al., US-Patent Nr. 4,830,873, offenbaren und beanspruchen ein Verfahren zur Herstellung dünner, transparenter Beschichtungen durch Aufbringen eines Monomerdampfes organischer Zusammensetzungen, Bildung einer Schutzschicht aus einer elektrischen Gasentladung mittels Polymerisation aus der Dampfphase mit Hilfe von Bestrahlung und anschließende Zugabe von Substanzen, die die Härte der Schicht verbessern. Es wird gelehrt, dass der bevorzugte Bereich für Mischungen aus Organosilizium und Sauerstoff 1 : 8 bis 1 : 16 beträgt, wobei hartes, SiO_2 -artiges Material entsteht.

[0024] Devins et al., US-Patent Nr. 4,842,941, offenbaren und beanspruchen ein Verfahren zur Herstellung einer abriebfesten Beschichtung auf einem Polycarbonat durch Verwendung einer nass-chemisch erzeugten Zwischenschicht und anschließende Plasmaabscheidung einer anorganischen Deckschicht wie z. B. SiO_2 .

[0025] Reed et al., US-Patent Nr. 4,927,704, offenbaren und beanspruchen ein Plasmaverfahren zur Herstellung einer abriebfesten Beschichtung mit einer klassierten Struktur, die sich bei dem Substrat von dem Organosiliziummaterial zu dem abriebfesten anorganischen Material nach außen verändert. Die Dehnung bis Mikroriss wurde bei zwei Beschichtungen dieser Erfindung gemessen. Beide Beschichtungen, die auf Polycar-

bonat abgeschieden worden waren und aus plasmaabgeschiedenen Organosilizium- und SiO_2 -Schichten bestanden, versagten bei einer Dehnung von weniger als 0,5%.

[0026] Brochot et al., US-Patent Nr. 5,061,567, offenbaren und beanspruchen ein Glasobjekt mit Metall- oder Metalloxidschichten, auf denen zum Schutz vor Korrosion mittels Plasmaabscheidung eine dünne Organosilizium-Beschichtung abgeschieden wird.

[0027] Bonet et al., US-Patent Nr. 5,093,152, beschreiben ein Plasmapolymerisationsverfahren zur Herstellung einer Beschichtung der Zusammensetzung $\text{SiC}_{0,5}\text{N}_{0,3-0,8}\text{O}_{1,3-2,5}\text{H}_{0,5-1,2}$ auf optischen Kunststoffsubstraten durch Platzieren des Substrates in das Nachglühen eines Plasmas und Injektion eines siliziumhaltigen Materials in die Nähe der Substratoberfläche.

[0028] Kimock et al., US-Patente Nr. 5,135,808, 5,190,807 und 5,268,217, offenbaren Abscheidungsverfahren mit einem direkten Ionenstrahl, bei denen ein Kohlenwasserstoffgas oder Kohlenstoffdampf zur Erzeugung von abrasionsverschleißfesten Produkten zum Einsatz kommt, z. B. Substraten mit harten Außenbeschichtungen aus einem im Wesentlichen optisch transparenten diamantartigen Kohlenstoff (DLC), der für im Handel erhältliche Artikel wie z. B. optische Linsen, Sonnenbrillengläser und Fenster von Barcodescannern nützlich ist.

[0029] Lopata et al., europäisches Patent Nr. 0299754, offenbaren ein Plasmapolymerisationsverfahren zur Abscheidung einer „Beschichtung auf Siliziumoxidbasis“ durch Einwirken eines Organosiliziumverbindungs-, Sauerstoff und ein Edelgas enthaltenden Plasmas auf das Substrat, das von dem System elektrisch isoliert ist.

[0030] Schmidt und Angus, europäisches Patent Nr. 0395198, offenbaren eine Materiezusammensetzung, bei der es sich um hydriertes oder nicht-hydriertes DLC handelt, das kleine Mengen Silizium, Bor, Sauerstoff oder Fluor enthält. Die Patentinhaber lehren detailliert, wie sich Härte, Schmierfähigkeit, Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Permeabilität, Haftung und Spannung steuern lassen, diskutieren aber weder die optischen Eigenschaften noch andere mechanische Eigenschaften wie z. B. Ausdehnungsvermögen.

[0031] D'Agostino et al., europäisches Patent Nr. 0528540, offenbaren ein Hochfrequenzplasmaverfahren zur Herstellung abriebfester Beschichtungen aus fluorierten zyklischen Siloxanen.

[0032] Relativ zu optischen Anwendungszwecken für Kunststoffe weisen die zuvor aufgeführten Beschichtungen aus dem Stand der Technik einen oder mehrere der folgenden Mängel auf:

- (1) Keine hohe Übertragung im sichtbaren Bereich.
- (2) Nicht wasserhell.
- (3) Nicht klar (trüb).
- (4) Weniger abriebfest als Glas.
- (5) Hohe Spannung ($> 5 \times 10^9 \text{ Dyn/cm}^2$), was die Beschichtungsstärke begrenzt und zu Verbiegungen in dem Substrat führt.
- (6) Zu weich ($< 2 \text{ GPa}$).
- (7) Stark vernetzt, daher hart, aber spröde; Härte gleich der von Glas oder größer ($\approx 6 \text{ GPa}$); Dehnung bis Mikroriss: weniger als 1%. Sprödes Versagen bei sehr rauhem Abrieb führt zu großen Flächen mit Mikrorissen entlang von Kratzern sowie zu einer verstärkten und störenden Lichtstreuung.
- (8) Nicht wetterfest, insbesondere gegenüber UV-Strahlung nicht stabil.

Zusammenfassung der Erfindung

[0033] Die Erfindung stellt verbesserte abriebfeste Beschichtungen auf weichen Substraten bereit, die die Mängel im Stand der Technik überwinden. Insbesondere umfasst die vorliegende Erfindung eine Beschichtung auf der Oberfläche eines Substrates, die stark haftend ist und eine stark verbesserte Verschleißfestigkeit, Biegsamkeit und Umwelthaltbarkeit aufweist.

[0034] Das erfindungsgemäße Produkt besteht aus nicht-kristallinen, konformen, abriebfesten Beschichtungen, die die Elemente C, Si, H und O gemäß Definition von Anspruch 1 umfassen. Die Beschichtungen können auch N enthalten. Die Beschichtungen werden aus Vorläufergasen abgeschieden, die mindestens die Elemente enthalten, aus denen die Beschichtung besteht. Härte, Spannung und Chemie der Beschichtungen lassen sich auf die Bedürfnisse des jeweiligen Substrates und die Leistungsanforderungen des beschichteten Produktes zuschneiden. Diese Eigenschaften bewirken, dass sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen ideal für

Kunststoffsubstrate wie z. B. Sonnenbrillengläser und augenheilkundliche Gläser eignen. Beschichtungen, die eine glasartige Abriebfestigkeit und gleichzeitig ein hohes Ausdehnungsvermögen aufweisen, können nach dem nachfolgend beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0035] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können mit einer Deck- oder Außenschicht eines diamantartigen Kohlenstoffes abgedeckt werden, um zusätzlichen Abriebschutz, chemische Beständigkeit, Barriereigenschaften und reduzierte Oberflächenspannung bereitzustellen. Der Begriff „diamantartiger Kohlenstoff“ soll nicht-kristalline Materialien aus Kohlenstoff und Wasserstoff einschließen, deren Eigenschaften denen von Diamant ähneln, aber nicht mit ihnen identisch sind. Einige dieser Eigenschaften sind hohe Härte ($HV = \text{etwa } 1000 \text{ bis etwa } 5000 \text{ kg/mm}^2$), niedriger Reibungskoeffizient (etwa 0,1), Transparenz über den Großteil des elektromagnetischen Spektrums und chemische Trägheit. Mindestens einige der Kohlenstoffatome in DLC sind in chemischen Strukturen gebunden, die der von Diamant ähneln, jedoch ohne weitreichende Kristallordnung. Diese DLC-Materialien können bis zu 50 Atomprozent Wasserstoff enthalten. Die DLC-Beschichtungen sind hart, inert und glitschig und daher ideal für den Einsatz bei optischen, aber auch zahlreichen nicht-optischen Anwendungszwecken.

[0036] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen folgende wünschenswerte, physikalische Eigenschaften auf:

- (1) Härte von etwa 2 bis etwa 5 GPa, gemessen mit einem Nanoeindringkörper von Nanoinstrument, Inc. mit Verschiebungen im Bereich von etwa 50 bis etwa 200 Nanometer;
- (2) Dehnung bis Mikroriss mehr als 1%; und
- (3) Transparenz größer als 85% im gesamten sichtbaren Spektrum.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0037] Weitere Merkmale und Vorteile sind aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ersichtlich, wie sie in den beigefügten Zeichnungen veranschaulicht ist, in denen:

[0038] Fig. 1 ein Diagramm einer illustrativen Ionenstrahlabscheidungsanordnung für die Herstellung von erfindungsgemäßen beschichteten Substraten ist;

[0039] Fig. 2 ein Diagramm einer illustrativen Hochfrequenzplasmaabscheidungsanordnung zur Herstellung von erfindungsgemäßen beschichteten Substraten ist;

[0040] Fig. 3 eine Kurve ist, die die Beziehung zwischen Härte und Dehnung bis Mikroriss bei einigen der erfindungsgemäßen Beschichtungen darstellt; und

[0041] Fig. 4 eine Kurve ist, die den Taber-Abrieb als Funktion der Härte bei einigen der erfindungsgemäßen Beschichtungen darstellt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0042] Das erfindungsgemäße Produkt gemäß Anspruch 1 reduziert die Nachteile und Mängel bei den Techniken aus dem Stand der Technik erheblich bzw. eliminiert sie, indem es Folgendes bereitstellt:

- (1) Eine sehr abriebfeste, biegsame und dehnbare Beschichtung auf einer Vielzahl weicher Substrate;
- (2) eine optisch sehr transparente, sehr abriebfeste Beschichtung auf optisch transparenten Kunststoffsubstraten wie z. B. Linsen;
- (3) ein beschichtetes Substrat, das nach einem Verfahren hergestellt werden kann, das sich leicht auf große Flächen skalieren lässt und einen hohen Durchsatz für die Massenproduktion aufweist; und
- (4) eine Beschichtung, die auf einem Substrat abgeschieden werden kann, das nicht auf ein bestimmtes Material oder eine bestimmte Geometrie beschränkt ist.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Anspruch 19 und 21 umfasst folgende Schritte: Das Substrat wird zunächst chemisch gereinigt, um Verunreinigungen zu entfernen. Im zweiten Schritt wird das Substrat in eine Unterdruckkammer eingeführt und die Luft aus der Kammer abgezogen. Nach der Evakuierung der Kammer wird die Substratoberfläche mittels energiereicher Ionen oder anderer reaktiver Arten geätzt, um die Entfernung restlicher Verunreinigungen wie z. B. restlicher Kohlenwasserstoffe und Oberflächenoxide zu unterstützen und die Oberfläche zu aktivieren. Nach dem Ätzen der Substratoberfläche wird mit Hilfe eines C, H, Si und O enthaltenden Abscheidungsflusses eine C, H, Si und O umfassende abriebfeste Schutzbeschichtung

abgeschieden. Die Abscheidungsbedingungen werden so eingestellt, dass die gewünschten Eigenschaften in der Beschichtung entstehen. Die Beschichtung kann eine oder mehrere Schichten enthalten. Als Deckschicht für die Beschichtung kann diamantartiger Kohlenstoff verwendet werden. Sobald die gewählte Dicke der Beschichtung erreicht ist, wird der Abscheidungsprozess auf dem Substrat beendet, der Druck in der Unterdruckkammer auf Normaldruck erhöht und das beschichtete Substrat mit der verbesserten Abriebfestigkeit aus der Unterdruckkammer entnommen.

[0044] In der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Mischungen aus Organosiloxan- oder Organosilazanvorläufergasen und O_2 in die Unterdruckkammer eingeleitet und die Abscheidungsbedingungen so eingestellt, dass Beschichtungen mit der Kombination der folgenden sieben physikalischen Eigenschaften entstehen; die Kombination der Eigenschaften ist im Vergleich zu Beschichtungen aus dem Stand der Technik bemerkenswert:

- (1) Transparenz größer als 85% im sichtbaren Spektrum;
- (2) Gelbindex gemäß Definition nach ASTM D1925 weniger als 5, vorzugsweise weniger als 2,5;
- (3) Trübung gemäß Definition nach ASTM D1003 weniger als 2%;
- (4) Härte von etwa 2 bis etwa 5 GPa, gemessen mit einem Nanoeindringkörper von Nanoinstrument, Inc. mit Verschiebungen im Bereich von etwa 50 bis etwa 200 Nanometer;
- (5) weniger als 2% Veränderung bei der Trübung während Taber-Abrieb nach ASTM D1044;
- (6) Dehnung bis Mikroriss größer als 1%, vorzugsweise größer als etwa 2%; und
- (7) Druckspannung weniger als $5 \times 10^9 \text{ Dyn/cm}^2$.

[0045] Die Kombination aus einer Transparenz, die im gesamten sichtbaren Spektrum größer ist als 85%, einem Gelbindex von weniger als 5 und einer Trübung von weniger als 2%, gemessen nach ASTM D1003, stellt sicher, dass sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen für die Verwendung bei optischen Anwendungszwecken wie z. B. augenheilkundlichen Linsen oder Fenstern von Laserbarcodescannern eignen.

[0046] Die Kombination aus einer Härte von mehr als 2 GPa, einer Dehnung bis Mikroriss von mehr als 1% und einer hervorragenden Haftung stellt sicher, dass die Beschichtung einen hervorragenden Abriebschutz auf einer Vielzahl von weichen Substraten (siehe (5) oben, Taber-Abrieb) bereitstellt.

[0047] Die Fähigkeit, die innere Druckspannung der Beschichtung bei weniger als $5 \times 10^9 \text{ Dyn/cm}^2$ zu halten, in Kombination mit der hervorragenden Haftung ermöglicht die Abscheidung dicker Beschichtungen auf einer Vielzahl von Substraten. Es ist eine Beschichtungsdicke von mehr als einem Mikrometer notwendig, um einen hervorragenden Abriebschutz auf weichen Substraten zu erhalten. Eine Beschichtungsdicke von etwa 1 bis etwa 100 Mikrometer ist bevorzugt.

[0048] Eine hervorragende Haftung der abgeschiedenen Schutzschicht(en) wird erzeugt, indem man vor der Abscheidung der Beschichtung eine atomar reine Oberfläche schafft. Die Beschichtung wird vorzugsweise unmittelbar nach Abschluss des Ätzschrtes abgeschieden, um eine maximale Haftung an dem Substrat zu erzielen. Die Abscheidung der Beschichtungsschicht(en) unmittelbar nach Abschluss des Ätzschrtes reduziert die Möglichkeit einer erneuten Verunreinigung der geätzten Oberfläche mit Restgasen aus der Unterdruckkammer oder anderen Verunreinigungen auf ein Minimum.

[0049] Die Ionenstrahlvorrichtung zur Erzeugung der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in **Fig. 1** schematisch dargestellt. Das bevorzugte Beschichtungsverfahren setzt die in **Fig. 1** dargestellte Ionenstrahlvorrichtung ein. Dieses Verfahren wird in einer Hochvakuumkammer 1 durchgeführt, die nach im Stand der Technik bekannten Techniken hergestellt wurde. Die (Luft aus der) Unterdruckkammer 1 wird in den Hochvakuumbereich evakuiert, indem zunächst mit einer Grobvakuumpumpe (nicht dargestellt) und dann mit einer Hochvakuumpumpe 2 gepumpt wird. Die Pumpe 2 kann eine Diffusionspumpe, eine Turbomolekularpumpe, eine Tieftemperaturpumpe („Kryopumpe“) oder eine andere im Stand der Technik bekannte Hochvakuumpumpe sein. Der Einsatz einer Diffusionspumpe mit einer tieftemperaturgekühlten Spule zum Pumpen des Wasserdampfes ist eine bevorzugte Hochvakuumumpenanordnung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte. Der Einsatz von Kryopumpen mit Kohlenstoffadsorptionsmitteln ist in gewisser Weise weniger vorteilhaft als der anderer Hochvakuumumpen, da solche Kryopumpen eine geringe Kapazität für Wasserstoff haben, der durch Ionenstrahlquellen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte erzeugt wird. Die geringe Kapazität für Wasserstoff führt dazu, dass das Adsorptionsmittel in den Kryopumpen häufig regeneriert werden muss.

[0050] Die zu beschichtenden Substrate werden in dem Substrathalter 3 (geneigt, mit einfacher Drehung, mit Planetenbewegung oder eine Kombination davon) befestigt. Zur Beschichtung von Linsen können gewölbte

Planetensubstrathalter eingesetzt werden. Der Substrathalter kann senkrecht oder waagrecht oder in irgend einem Winkel dazwischen ausgerichtet sein. Die senkrechte Ausrichtung – nach unten zeigende Substrate – ist bevorzugt, um die Verunreinigung der Substrate mit Teilchen auf ein Minimum zu reduzieren; werden jedoch spezielle Vorkehrungen wie z. B. Vakuumpumpen mit geringer Turbulenz und sorgfältige Wartung der Kammer getroffen, können die Substrate waagrecht befestigt und mittels der Schwerkraft an Ort und Stelle gehalten werden. Diese waagrechte Befestigung ist vom Standpunkt einer leichten Befestigung kleiner Substrate, die nur schlecht festgeklemmt werden können, vorteilhaft. Diese waagrechte Geometrie lässt sich durch Drehen der Illustration in **Fig. 1** um 90 Grad leicht visualisieren.

[0051] Vor der Abscheidung werden die Substrate mit einem energiereichen Ionenstrahl geätzt, der von einer Ionenstrahlquelle **4** erzeugt wird. Die Ionenstrahlquelle **4** kann jede im Stand der Technik bekannte Ionenquelle sein, z. B. Gleichstromentladungsladungsquellen vom Kaufmann-Typ, Hochfrequenz- oder Mikrowellenfrequenzplasmaentladungsladungsquellen und Mikrowellenelektronencyclotronresonanzladungsquellen mit jeweils ein, zwei oder mehr Gittern oder gitterlose Ionenquellen wie die Hall Accelerator- und End Hall-Ionenquelle des US-Patentes Nr. 4,862,032, auf dessen Beschreibung hierin Bezug genommen wird. Der Ionenstrahl wird typischerweise durch Einführung von Elektronen in den Strahl mittels eines Neutralisators (nicht dargestellt), bei dem es sich um einen Glühfaden, eine Plasmabrücke, eine Hohlkathode oder andere im Stand der Technik bekannte Typen handelt, ladungsneutralisiert.

[0052] Die Ionenquelle **4** besitzt Einlassöffnungen **5** und **6** zur Einleitung von Gasen direkt in die Ionenquellenplasmakammer. Die Einlassöffnung **5** dient der Einleitung von Edelgasen wie z. B. Argon, Krypton und Xenon zum Sputter-Ätzen. Darüber hinaus kann während des Sputter-Ätzschrittes Sauerstoff durch die Einlassöffnung **6** eingeleitet und unabhängig oder gemischt mit einem Edelgas verwendet werden, um chemisch gestütztes Sputter-Ätzen, z. B. von Kunststoffsubstraten zu ermöglichen. Die Einlassöffnung **6** dient der Einleitung von reaktiven Gasen wie z. B. Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan, Acetylen, Cyclohexan), Siloxanen, Silazanen, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Ammoniak und ähnlichen Gasen für die Abscheidung einer Beschichtung. Während der Abscheidung der Beschichtung können die reaktiven Gase mit einem Edelgas gemischt werden, um die Eigenschaften der entstandenen Beschichtung zu modifizieren und die Stabilität der Ionenquelle zu verbessern. Die reaktiven Gase können auch entfernt von der Ionenquellenplasmakammer – durch Einlassöffnung **7** – in den Ionenstrahl eingeleitet werden. Die Einlassöffnung **7** kann mehrere Löcher für die Einleitung der reaktiven Gase enthalten oder ein „Gasverteilungsring“ sein. Schließlich können die reaktiven Gase für die Abscheidung, z. B. Sauerstoff und Ammoniak durch die Einlassöffnung **8** in das Substrat oder in der Nähe des Substrates oder durch die Einlassöffnung **9** in den Kammerhintergrund eingeleitet werden. Die durch die Einlassöffnung **8** eingeleiteten reaktiven Gase modifizieren die Eigenschaften der Beschichtung durch chemische Reaktion auf der Oberfläche der Beschichtung während der Abscheidung.

[0053] Darüber hinaus können zur Verbesserung der Abscheidungsgeschwindigkeit und des Durchsatzes der Beschichtungsvorrichtung Mehrfachionenquellen **4** eingesetzt und gleichzeitig betrieben werden. Der Betrieb der Ionenquellen kann in Fällen, bei denen aus den einzelnen Ionenquellen verschiedene Beschichtungsmaterialien abgeschieden werden, sequentiell geordnet werden. Wie in dem US-Patent Nr. 4,490,229 beschrieben, kann eine zusätzliche Ionenquelle (nicht dargestellt) eingesetzt werden, um die Substrate während der Abscheidung der Beschichtung zu beschießen und so die Filmeigenschaften zu verändern.

[0054] Ein Beispiel für eine ionengestützte Plasmaabscheidungsvorrichtung ist in **Fig. 2** schematisch dargestellt. Die Beschichtung erfolgt in einer Unterdruckkammer **21**, die nach im Stand der Technik bekannten Techniken hergestellt wurde. Die Unterdruckkammer **21** wird mit Hilfe der Vakuumpumpenöffnung **22**, die an eine Vakuumpumpe (nicht dargestellt) angeschlossen ist, evakuiert. Die Pumpe kann eine mechanische Pumpe oder ein Pumpsystem aus mechanischer Pumpe/Roots-Pumpe sein. In dem dargestellten System liegt das Substrat direkt auf einer vorgespannten Elektrode **23**, die mit dem aktiven Ausgang eines Hochfrequenznetzwerks **24** verbunden ist, während eine zusätzliche Elektrode (nicht dargestellt) und/oder die Wände der geerdeten Kammer **21** Teil der Rückleitung sind. Es gibt eine große Vielzahl an Elektroden- und Kammergeometrien, die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Produktes verwendet werden können.

[0055] Vor der Beschichtung mittels Plasmaabscheidung werden die Substrate mit energiereichen Ionen und/oder in dem Plasma **26** erzeugten reaktiven Arten geätzt. Das Plasma entsteht typischerweise durch Verwendung eines Edelgases (z. B. Argon) oder eines reaktiven Gases (z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff), je nach dem zu beschichtenden Substrat. Die für den Ätzschritt verwendeten Gase werden durch ein Gaseinleitungssystem **25** eingeleitet. Nach dem Ätzen der Substrate wird der Abscheidungsprozess initiiert. Die Vorläufergase können mit Hilfe einer Vielzahl von im Stand der Technik bekannten Verfahren in die Kammer eingeleitet werden. Flüchtige Vorläufer beispielsweise können in einem bestimmten Gefäßtyp erwärmt und einfach

mittels eines Dosierventils oder einer speziellen Masseflussteuerung direkt in die Unterdruckkammer einge-
leitet werden. Die Vorläuforgase werden durch das Gaseinleitungssystem 25 in das Plasma 26 eingeleitet. Die
Betriebsdrücke liegen typischerweise im Bereich von etwa 10^{-3} Torr bis etwa 1 Torr und werden durch den Gas-
fluss und die Pumpgeschwindigkeit bestimmt. Die Pumpgeschwindigkeit kann mittels einer einstellbaren Öff-
nung in der Pumpenöffnung 22 eingestellt werden. Das Pumpsystem kann eine Tieftemperaturfalle (nicht dar-
gestellt) besitzen, um die Fließgeschwindigkeit der kondensierbaren Vorläufer zu erhöhen und die Pumpen vor
Verunreinigungen zu schützen.

[0056] In dieser Ausführungsform wird das Plasma durch Kollisionen zwischen Gasmolekülen und freien
Elektronen, die in dem elektrischen Hochfrequenzfeld oszillieren, initiiert und aufrechterhalten. Andere Mittel
zur Aufrechterhaltung des Plasmas sind auch als Mikrowellen- oder Gleichstromentladungen bekannt. Das
Hochfrequenzplasma erzeugt große elektrische Felder in der Nähe der Elektrode, die dazu neigen Elektronen
abzustoßen und positive Ionen zur den Elektrodenoberflächen zu ziehen. Eine kapazitiv gekoppelte Elektrode
23, die mit dem Netzteil 24 über einen Kondensator verbunden ist, kann relativ zum Boden ein Gleichstrompo-
tential entwickeln. Diese Potentialdifferenz wird als Vorspannung bezeichnet und kann mit Hilfe eines äußeren
Stromkreises gemessen werden. In sehr asymmetrischen kapazitiv gekoppelten Systemen, bei denen sich die
Elektrodenoberflächen stark unterscheiden, ist die Vorspannung ein ungefähres Maß für die Energie der Ionen,
die auf die kleinere Elektrode treffen.

[0057] Wird ein Leiter auf eine Elektrode 23 gelegt, wird er de facto Teil der Elektrode 23 und kann ungeachtet
seiner Gestalt mit gewissen Beschränkungen gleichmäßig beschichtet werden. Kunststofflagen oder -filme
können ebenso einfach beschichtet werden, indem man sie in intimen Kontakt mit der Elektrode 23 bringt.

[0058] Es ist davon auszugehen, dass das bevorzugte Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen
Produktes in einem Vakuumabscheidungssystem vom Chagentyp, bei dem die Hauptunterdruckkammer nach
der Behandlung der einzelnen Chargen evakuiert und auf Normaldruck belüftet wird, in einem lastverschlos-
senen Abscheidungssystem, bei dem die Hauptunterdruckabscheidungskammer die ganze Zeit unter Vakuum
gehalten wird, Chargen der zu beschichtenden Teile jedoch durch Vakuum-zu-Luft-Lastverschlüsse in die Ab-
scheidungszone hinein und wieder hinaus befördert werden, oder in Unterdruckabscheidungskammern zur
in-line-Behandlung, bei denen Teile von Normaldruck konstant durch Differentialpumpenzonen in die Abschei-
dungskammer und zurück durch die Differentialpumpenzonen geleitet und wieder auf Normaldruck gebracht
werden, durchgeführt wird.

[0059] Bei dem bevorzugten Verfahren zur Abscheidung der erfindungsgemäßen Beschichtungen wird das
Substrat zunächst chemisch gereinigt, um Verunreinigungen wie z. B. restliche Kohlenwasserstoffe und ande-
re unerwünschte Materialien aus den Substratherstellungs- und -handhabungsprozessen zu entfernen. Wirk-
sam ist die Ultraschallreinigung in Lösungsmitteln oder anderen im Stand der Technik bekannten wässrigen
Reinigungsmitteln. Details des Reinigungsverfahrens hängen von der Natur der Verunreinigung und den Rück-
ständen ab, die nach der Herstellung und anschließenden Handhabung an dem Teil verbleiben. Es hat sich
herausgestellt, dass es ausschlaggebend ist, dass dieser chemische Reinigungsschritt Oberflächenverunrei-
nigungen und -rückstände wirksam entfernt, da die entstehende Haftung der Beschichtung ansonsten schlecht
ist.

[0060] In dem zweiten Verfahrensschritt wird das Substrat in eine Unterdruckkammer gelegt und die Luft aus
der Kammer abgezogen. Im Falle einer Ionenstrahlabscheidung wird die Unterdruckkammer typischerweise
auf einen Druck von 1×10^{-5} Torr oder weniger evakuiert, um die Entfernung von Wasserdampf und anderen
Verunreinigungen aus dem Vakuumsystem sicherzustellen. Der erforderliche Grad des Vakuums, der vor der
Initiierung des nächsten Schrittes erreicht sein muss, muss jedoch durch Experimentieren bestimmt werden.
Im Falle der Hochfrequenzplasmaabscheidung wird die Unterdruckkammer typischerweise auf 5×10^{-3} Torr
oder weniger evakuiert. Der genaue Grad des Vakuums hängt von der Natur des Substratmaterials, der Sput-
ter-Ätzgeschwindigkeit, den in dem Restgas der Unterdruckkammer vorliegenden Bestandteilen und den De-
tails des Beschichtungsverfahrens ab. Eine Evakuierung auf einen niedrigeren Druck als notwendig ist nicht
wünschenswert, da dies den Prozess verlangsamt und den Durchsatz des Beschichtungssystems reduziert.

[0061] Im dritten Verfahrensschritt wird die Substratoberfläche mit energiereichen Ionen beschossen oder re-
aktiven Arten ausgesetzt, um restliche Verunreinigungen, z. B. restliche Kohlenwasserstoffe, Oberflächenoxi-
de und andere unerwünschte Materialien, die im ersten Schritt nicht entfernt worden sind, zu entfernen und die
Oberfläche zu aktivieren. Dieses Ätzen der Substratoberfläche ist erforderlich, um die starke Haftung zwischen
der Substratoberfläche und der/den Beschichtungsschicht(en) zu erzielen. Das Ätzen kann mit Edelgasen wie
Argon, Krypton und Xenon erfolgen. Darüber hinaus kann den Edelgasen Wasserstoff oder Sauerstoff zuge-

setzt werden; sie können auch unabhängig zum Ätzen und Aktivieren der Oberfläche eingesetzt werden. Um ein wirksames und rasches Ionen-Sputter-Ätzen zu erzielen, ist die Ionenenergie typischerweise größer als 20 eV. Es können Ionenenergien von bis zu 2000 eV verwendet werden, doch Ionenenergien von weniger als 500 eV beschädigen das Substrat im atomaren Maßstab am wenigsten.

[0062] Unmittelbar nach dem Ätzen der Substratoberfläche wird mittels eines Abscheidungsflusses, der energiereiche Ionen einschließt und die Elemente C, Si, H, O und wahlweise N enthält, eine Beschichtungsschicht auf dem Substrat abgeschieden. Der Abscheidungsfluss wird erzeugt, indem man die Elemente C, Si, H, O und wahlweise N enthaltende Vorläufergase in ein Plasma einleitet. Die Vorläufergase können mit anderen Edelgasen, z. B. Argon gemischt werden. Die Vorläufergase durchlaufen in dem Plasma oder dem Ionenstrahl selbst eine „Aktivierung“. Beispiele für eine „Aktivierung“ schließen einfache elektronische Erregung, Ionisierung, chemische Reaktion mit anderen Arten, Ionen und neutralen Arten, die elektronisch erregt werden können, sowie den Zerfall in einfachere ionische oder neutrale Arten, die elektronisch erregt werden können, ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Die Ionen werden aus dem Plasma oder der Ionenquelle extrahiert und treffen mit Energien von etwa 10 bis etwa 1500 eV auf die zu beschichtende Oberfläche. Die Ionenauffrefenergie hängt von dem elektrischen Feld zwischen dem Ursprungspunkt des Ions und der Probe und dem Energieverlust infolge von Kollisionen, die vor dem Auftreffen des Ions auf dem Substrat zwischen dem Ion und anderen ionischen oder neutralen Arten auftreten, ab. Andere aktivierte Arten können ebenfalls auf der Substratoberfläche kondensieren. Neutrale Arten treffen mit einer Vielzahl von Energien – thermisch bis hunderte von eV – auf die Oberfläche auf, je nach Ursprung der neutralen Art. Dieses hochenergetische Abscheidungsverfahren erzeugt stark haftende, sehr dichte und harte Beschichtungen auf der Substratoberfläche. Die Dichte, Härte und andere Eigenschaften der Beschichtung hängen alle stark von der Energetik des Abscheidungsverfahrens sowie von den verwendeten Vorläufergasen ab.

[0063] Bei dem Ionenstrahlverfahren sind die Hauptsteuerungsparameter der Fluss des Siliziumvorläufergases, der Fluss des Sauerstoffgases, die Pumpgeschwindigkeit, die Strahlenergie und die Stromdichte. Bei dem ionengestützten Plasmaverfahren sind die Hauptsteuerungsparameter das Verhältnis von Sauerstofffluss zu Siliziumvorläuferfluss, die Vorspannung und die Substrattemperatur. Der nützliche Bereich der Substrattemperatur ist jedoch bei temperaturempfindlichen Substraten wie Kunststoffen begrenzt. Andere Verfahrensparameter, die die Beschichtungseigenschaften beeinflussen, sind Gesamtließgeschwindigkeit, Entladungsleistung, Druck, Größe und Gestalt der Elektroden sowie die Gegenwart äußerer Magnetfelder.

[0064] Beispiele für geeignete Siliziumvorläufer sind Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan, Tetramethylcyclotetrasiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Mischungen davon. In der bevorzugten Ausführungsform werden diese Siloxan- und Silazanvorläufergase mit Sauerstoff gemischt und die Plasma- oder Ionenstrahlbedingungen so eingestellt, dass die erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien erzielt werden.

[0065] Ein Beispiel für die Beschichtungseigenschaften innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung ist in **Fig. 3** dargestellt, in der die Beziehung zwischen der Dehnung bis Mikroriss und der Härte für eine Reihe von Beschichtungen, die nach dem Hochfrequenzplasmaverfahren auf Polycarbonatsubstraten abgeschieden wurden, dargestellt ist. Die Beschichtungen wurden aus verschiedenen O₂/Hexamethyldisiloxan-Gemischen hergestellt, wobei die härteren Materialien mit einem höheren Verhältnis von O₂-Fluss zu Hexamethyldisiloxanfluss erzeugt wurden. Details der Verfahrensbedingungen finden sich in Beispiel A. Diese Daten deuten auf eine umgekehrte Beziehung zwischen Härte und Biegsamkeit hin; weiche Materialien neigen dazu biegsam zu sein, während harte Materialien dies im Allgemeinen nicht tun. Überraschenderweise ist jedoch Margard MR5 von General Electric (eine im Handel erhältliche Polysiloxanbeschichtung) sowohl weich als auch spröde. Die Dehnung bis Mikroriss/Härte-Leistung von MR5 ist ebenfalls in **Fig. 3** dargestellt. Es hat sich herausgestellt, dass andere nass-chemische Polysiloxanbeschichtungen ähnlich abschnitten.

[0066] Die vorläufige Feststoff-NMR-Charakterisierung (NMR = Kernspinresonanz) sowie Dichtemessungen deuten darauf hin, dass Margard MR5 stark vernetzt ist, aber dennoch eine geringe Dichte aufweist, während die in dem nachfolgenden Beispiel A beschriebenen Beschichtungen nicht so stark vernetzt, dafür aber dichter sind. Dies erklärt vielleicht, warum MR5 weich und dennoch spröde ist, wohingegen die erfindungsgemäßen Beschichtungen härter und trotzdem biegsamer sind.

[0067] Die in **Fig. 3** präsentierten Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch die ionengestützte Abscheidung von dichtem SiO₂ mit Hilfe eines hohen Verhältnisses von O₂-Fluss zu Organosiliziumfluss ein hartes und sprödes Material entsteht. Basierend auf diesen Daten wird weiterhin behauptet, dass sauerstoffreiche Organosiliziumvorläufer wie z. B. Tetramethoxysilan auch stark vernetzte und spröde Materialien erzeugen, insbesondere wenn die Beschichtungen nach Plasmapolymersiationsverfahren hergestellt werden. In Abwesenheit ei-

nes Ionenbeschusses erfordert die Abscheidung dichter Beschichtungen auf temperaturempfindlichen Substraten hohe W/FM-Bedingungen, was einen hohen Grad der Monomerfragmentierung und damit hohe Vernetzungsdichten bewirkt.

[0068] In Fig. 4 ist die Taber-Abrieb-Leistung (CS10-Räder, 300 Zyklen, 500 g/Rad) der in dem nachfolgenden Beispiel A beschriebenen hochfrequenzplasmaabgeschiedenen Beschichtungen als Funktion der Beschichtungshärte dargestellt. Datenpunkte für MR5 und Flachglas (S-31) sind ebenfalls in Fig. 4 dargestellt. Vollkommen unerwartet stellte sich heraus, dass die erfindungsgemäßen hochfrequenzplasmaabgeschiedenen Beschichtungen mit einer Härte von nur 2 GPa bei diesem strengen Abriebtest gleich viel oder weniger beschädigt wurden als das viel härtere Flachglas (mit einer Härte von 6 GPa). Die Beschichtungen mit einer Härte von mehr als 2 GPa bieten eindeutig einen sehr viel besseren Abriebschutz als MR5. Außerdem besitzen diese Beschichtungen sehr gute optische Eigenschaften und sind biegsam (siehe Fig. 3).

[0069] Die überraschende Abriebleistung kann de facto die Folge der hohen Dehnung bis Mikroriss dieser Beschichtungen sein. Weiche Substrate bieten wenig mechanische Unterstützung für die Beschichtung gegen das Eindringen von Abrieb erzeugenden Unebenheiten. Das Einsetzen des Beschichtungsversagens, das durch eine Zugfraktur an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat initiiert wird, tritt bei spröden Beschichtungen bei einer geringeren Eindringtiefe auf. Außerdem sind tiefe Kratzer in spröden Beschichtungen aufgrund der Kratzerneubildung, der gezackten Ränder und der breiteren Kratzrillen, die alle zur Lichtstreuung neigen, für gewöhnlich auffälliger.

[0070] Diese Ergebnisse wurden durch Kratztests mit Hilfe eines Nanoeindringkörpers von Nanoinstrument belegt. Bei diesem Kratztest war die Breite der Kratzer im Vergleich zu Glas und anderen im Handel erhältlichen Beschichtungen auf Polymersubstraten auf den erfindungsgemäßen Beschichtungen am geringsten.

[0071] Nachfolgend werden verschiedene Formen der abriebfesten Beschichtung beschrieben. Im einfachsten Fall werden die Bedingungen des Abscheidungsverfahrens während des Beschichtungsprozesses nicht verändert, was zu einer Einzelschicht-Beschichtung führt. Die Einzelschicht-Beschichtung kann etwa 1 bis etwa 100 Mikrometer dick sein, um den erforderlichen Abriebschutz zu bieten. Es kann eine Vielzahl verschiedener Substratmaterialien beschichtet werden, die Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Acrylharzderivate, Poly(allyldiglycolcarbonat), das auch als „CR-39“ bekannt ist, Copolymere und Mischungen davon sowie weiche Metalle wie Kupfer, Messing und Aluminium einschließen, jedoch nicht darauf beschränkt sind. Produkte, die von dieser Beschichtung profitieren können, schließen Sonnenbrillengläser (Flachlinsen und augenheilkundliche Gläser), Sicherheitslinsen, augenheilkundliche Gläser, Fenster von Barcodescannern und dekorative Beschlagteile wie z. B. Schalterabdeckplatten aus Messing ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Polymersubstrate können mit einer haftverbessernden Schicht einer Dicke von weniger als 10 Mikrometern aus Materialien beschichtet werden, die Acryl- und Polysiloxanpolymere einschließen, jedoch nicht darauf beschränkt sind.

[0072] Im zweiten Fall wird eine Mehrschicht-Beschichtung mit DLC als Deckschicht abgeschieden. DLC ist ein hervorragendes abriebfestes Material. Daher ist DLC in Fällen, wo eine extrem harte, inerte, abriebfeste Beschichtung erforderlich ist, eine bevorzugte Beschichtung. Es hat sich herausgestellt, dass die Abscheidung von Zwischenschichtmaterialien, die Siliziumatome enthalten, auf dem Substrat vor der Abscheidung der DLC-Schicht zu stark haftenden DLC-Beschichtungen mit herausragenden Verschleißfestigkeitseigenschaften führt. Man glaubt derzeit, dass die Reaktion von Siliziumatomen in dem Zwischenschichtmaterial und den Kohlenstoffatomen in der DLC-Schicht dafür ausschlaggebend ist, dass die DLC-Schicht eine hervorragende Haftung aufweist. Daher ist die erfindungsgemäße Beschichtung eine hervorragende Haftschrift für den DLC.

[0073] Es ist vorteilhaft, die DLC-Schicht unmittelbar nach der Abscheidung der haftfördernden Schicht abzuscheiden, um die Möglichkeit einer erneuten Verunreinigung der Zwischenschichtoberfläche mit Restgasen aus der Unterdruckkammer oder anderen Verunreinigungen auf ein Minimum zu reduzieren. Die Dicke der DLC-Beschichtung kann zwischen 50 Å und etwa 100 Å Mikrometer liegen. Dünnere DLC-Beschichtungen in der Größenordnung von 50 Å sind nützlich, wenn die Hauptfunktion der DLC-Schicht die Bereitstellung einer reibungsarmen Oberfläche oder eines chemischen Schutzes ist. In der vorliegenden Erfindung können auch andere reibungsarme Schichten wie z. B. Bornitrid, Zinnoxid, Indiumzinnoxid, Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid verwendet werden. Dickere DLC-Schichten sind nützlich, wenn ein Schutz vor starkem Abrieb erforderlich ist.

[0074] Zur Bildung der erfindungsgemäßen DLC-Beschichtungen können mehrere Abscheidungsverfahren eingesetzt werden, die direkte Ionenstrahlabscheidung und Hochfrequenzplasmaabscheidung (siehe US-Pa-

tent Nr. 4,382,100) einschließen, jedoch nicht darauf beschränkt sind. Methan oder Cyclohexan sind als Kohlenwasserstoffquellengase bevorzugt, doch es können auch andere Kohlenwasserstoffgase wie z. B. Acetylen, Butan und Benzol verwendet werden.

[0075] Zur Modifizierung der Eigenschaften des DLC-Films können Wasserstoff und Edelgase wie z. B. Argon, Krypton und Xenon in das Ionenquellenplasma eingeleitet werden. Die Ionenauffreffenergie bei dem DLC-Abscheidungsverfahren kann im Bereich von etwa 20 eV bis etwa 1000 eV liegen. Ionenenergien im Bereich von etwa 20 eV bis etwa 300 eV sind am bevorzugtesten, um die Erwärmung des Substrates während der Abscheidung auf ein Minimum zu reduzieren.

[0076] In einem anderen Fall kann die abriebfeste Beschichtung mehrere Schichten aus Materialien mit mindestens zwei unterschiedlichen Brechungsexponenten umfassen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können entweder als Schicht mit einem niedrigen Brechungsexponenten, z. B. als Schicht mit einem Brechungsexponenten von etwa 1,5, oder als Schicht mit einem hohen Brechungsexponenten verwendet werden. Darüber hinaus können als Schicht mit einem hohen Brechungsexponenten auch andere im Stand der Technik bekannte optische Materialien mit einem hohen Brechungsexponenten wie z. B. Titandioxid und Zirkoniumoxid eingesetzt werden. Diese Beschichtungen können, wenn sie wie im Stand der Technik bekannt richtig hergestellt und abgeschieden werden, im sichtbaren Spektrum anti-reflektierend sein. Auch stark reflektierende Beschichtungen können darüber hinaus auf ähnliche Weise mit Hilfe von im Stand der Technik bekannten Techniken hergestellt und abgeschieden werden. Die Materialien mit unterschiedlichen Brechungsexponenten lassen sich durch Veränderung der Abscheidungsbedingungen, z. B. Vorläufergase, Drücke, usw. herstellen.

[0077] Sobald die gewählte Dicke der Beschichtungsdeckschicht erreicht ist, wird der Abscheidungsprozess auf den Substraten beendet, der Druck der Unterdruckkammer auf Normaldruck erhöht und die beschichteten Substrate aus der Unterdruckkammer entnommen.

[0078] Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die überlegene Leistung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Beispiele dienen lediglich illustrativen Zwecken und sollen den Umfang der Erfindung in keiner Weise beschränken.

Beispiel A

[0079] In diesem Beispiel wurde eine Reihe von Beschichtungen auf optischen Polycarbonatscheiben eines Durchmessers von 7" (1/8" dick), die an der kraftbetriebenen Elektrode eines Hochfrequenzdiodenreaktors (Plasmlab 80) befestigt waren, abgeschieden. Die Substrate wurden mit haftender Schutzhülle gekauft, die als letzter Schritt vor dem Herunterpumpen entfernt wurde. In jedem Durchgang wurde die Unterdruckkammer dann auf einen Druck von weniger als 5×10^{-3} Torr evakuiert. Die Substrate wurden jeweils zwei Minuten lang in einem O_2 -Plasma (100 mTorr, 50 Watt (W)) plasmagereinigt. Dadurch wurde fast 3000 Å Polycarbonat entfernt. Das O_2 -Plasma wurde gelöscht; dann wurden dem Vakuumsystem Mischungen aus Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und O_2 zugeführt. Die Leistung wurde auf 300 W eingestellt. Während der ersten 30 Sekunden der Abscheidung wurde der Druck bei 5×10^{-2} Torr gehalten, während die verbleibenden 10 Minuten der Abscheidung bei 1×10^{-1} Torr durchgeführt wurden. Bei 5×10^{-2} Torr wurde eine Vorspannung von -450 V gemessen (mit ausgesetzter Elektrode), wohingegen die Vorspannung bei 5×10^{-1} Torr -400 V betrug. Die Elektrodentemperatur wurde bei 20°C gehalten. Die Kammer wurde belüftet und die Substrate entnommen. Mittels eines Nanoeindringkörpers von Nanoinstrument wurde die Eindringhärte gemessen. Die Dehnung bis Mikroriss wurde durch Biegen von 1 cm \times 10 cm großen Streifen, die aus den einzelnen Proben geschnitten wurden, über eine 4 Punkte-Biegevorrichtung gemessen, wobei das Einsetzen der Mikrorissbildung visuell bestimmt wurde. Die Werte der Dehnung bis Mikroriss wurden dann aus den kritischen Kurvenradien berechnet. Die Proben wurden mittels CS10-Rädern über 300 Zyklen unter Verwendung von 500 g-Gewichten einem Taber-Abrieb unterzogen. Der Abriebschaden wurde mit Hilfe des Unterschieds bei der Trübung vor und nach dem Abrieb mengenmäßig bestimmt. Man erhielt die Trübungswerte mit Hilfe eines Gardner-Trübungsmessgerätes gemäß ASTM D1003. Die Werte für den Gelindex (Y_g) wurden aus den Übertragungsspektren im sichtbaren Bereich gemäß ASTM D1925 berechnet. Die Ergebnisse der Dehnung bis Mikroriss und des Taber-Abriebs sind als Funktionen der Eindringhärte in den Fig. 3 bzw. 4 dargestellt; die Ergebnisse der anderen Eigenarten sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

HMDSO	O ₂	Dicke	Härte	Trübung	Gelbindex
(sccm)	(sccm)	(Mikrometer)	(GPa)	(%)	
131	0	12,8	1,4	2,7	1,8
99	33	12,3	2,1	1,8	1,4
66	66	10,1	3,1	1,3	3,5
33	100	6,1	4,2	0,96	4,6

[0080] Die drei Beschichtungen aus den Mischungen von HMDSO und O₂ sind biegsam und weicher als Glas, weisen jedoch eine hervorragende Abriebfestigkeit auf. Sie besitzen gute optische Eigenschaften dahingehend, dass sie im sichtbaren Spektrum stark übertragend sind und einen Gelbindex und Trübungswerte von weniger als 5 bzw. 2% aufweisen. Die Gelbindexwerte erhielt man mehrere Tage nach Herstellung der Proben. Im Verlauf dieser Untersuchung wurde beobachtet, dass diejenigen hochfrequenzabgeschiedenen Organosiliziumproben, die mit sichtbarer Gelblichkeit (mit einem Gelbindex von mehr als 2,5) hergestellt werden, insbesondere diejenigen, die aus Organosiloxan-Speisegasen erzeugt werden, eine erhebliche Farbreduktion durchlaufen, wenn sie Umweltbedingungen ausgesetzt sind.

Beispiel B

[0081] Zwei 2" × 2" × 0,125" große CR-39-Flachsubstrate, eine CR-39-Linse, ein 2" × 2" × 0,125" großes Polycarbonatsubstrat und ein Si-Wafer eines Durchmessers von 3" (001) wurden mittels Ultraschall in Isopropanol gereinigt und anschließend mit Stickstoffgas getrocknet. Die Proben wurden mit Kapron-Klebeband an einer Aluminiumplatte eines Durchmessers von 18" befestigt und die Platte in einer Unterdruckkammer aus rostfreiem Stahl angebracht, die nachfolgend mit Hilfe einer Diffusionspumpe eines Durchmessers von 10" auf einen Druck von $4,4 \times 10^{-5}$ Torr evakuiert wurde. Die Proben wurden fünf Minuten lange mit einem Argonstrahl, der in einer End Hall-Ionenquelle (hergestellt von Commonwealth Scientific als Mark II) erzeugt worden war, unter Verwendung von 10 sccm Argongas, das direkt in die Plasmakammer der Ionenquelle eingeleitet wurde, sputter-geätzt. Das Anodenpotential betrug 30 Volt, der Strom 5,8 Ampere (Ionenstrahlstrom etwa 1,15 Ampere). Die Elektronenquelle für die End Hall-Ionenquelle war eine mit 3 sccm Argongas betriebene Hohlkathode. Nach dem Sputter-Ätzen der Substrate wurden etwa 16 sccm Octamethylcyclotetrasiloxan durch der Ionenquelle nachgeschaltete (etwa 1") Düsen in den Argonstrahl eingeleitet. Das Anodenpotential betrug 58 Volt, der Anodenstrom 5,8 Ampere (Ionenstrahlstrom etwa 1,5 Ampere). Nach 3,5-minütigem Betrieb unter diesen Bedingungen wurden 10 sccm Sauerstoffgas eingeleitet. Nach weiteren 30 Sekunden wurde der Sauerstofffluss auf 30 sccm erhöht. Nach weiteren 30 Sekunden wurde der Sauerstofffluss auf 50 sccm erhöht. Nach weiteren 30 Sekunden wurde der Sauerstofffluss auf 70 sccm erhöht und das Argon abgeschaltet. Das Anodenpotential betrug 56 Volt, der Anodenstrom 5,72 Ampere (Ionenstrahlstrom etwa 1,5 Ampere). Der Druck in der Kammer betrug $1,45 \times 10^{-3}$ Torr. Das Ionenquellenplasma und der Ionenstrahl wurden 40 Minuten nach der ersten Einleitung des Octamethylcyclotetrasiloxans gelöscht. Die Kammer wurde auf Normaldruck gebracht und die Proben entnommen. Die beschichteten Proben waren bei Inspektion in sichtbarem Licht wasserhell. Auf den Proben wurde eine etwa 5,5 Mikrometer dicke Beschichtung abgeschieden.

[0082] Die Spannung der Beschichtung betrug $7,7 \times 10^8$ Dyn/cm². Die auf den CR-39-Proben gemessene Trübung betrug weniger als 0,4%. Das 2" × 2" × 0,125" große Stück des beschichteten CR-39 wurde mit Hilfe einer Taber-Abriebvorrichtung unter Verwendung einer 500 Gramm-Last mit CS-10F-Rädern (insgesamt 1 kg Last) getestet. Nach 500 Zyklen wurde eine Veränderung bei der Trübung von 0,65% gemessen. Genauso getestetes Glas wies nach 500 Zyklen eine Veränderung bei der Trübung von 0,69% auf. Die Beschichtung enthielt Kohlenstoff, Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff.

Beispiel C

[0083] Zwei CR-39-Linsen und zwei 2" × 2" × 0,125" große CR-39-Stücke wurden mittels Ultraschall in Isopropanol gereinigt und mit Stickstoffgas getrocknet. Die Proben wurden mit Kapton-Klebeband an einer Aluminiumscheibe eines Durchmessers von 18" befestigt. Die Scheibe wurde in einer Unterdruckkammer aus rostfreiem Stahl angebracht, die mit einer 10"-Diffusionspumpe ausgepumpt wurde. Die Kammer wurde auf einen

Druck von $1,6 \times 10^{-5}$ Torr evakuiert. Die Proben wurden fünf Minuten lang mittels eines Argonionenstrahls, der in der End Hall-Ionenquelle von Beispiel B erzeugt worden war, unter Verwendung von 17,4 sccm Argongas, das direkt in die Plasmakammer der Ionenquelle eingeleitet wurde, sputter-geätzt. Das Anodenpotential betrug 80 Volt, der Anodenstrom 4,22 Ampere (Ionenstrahlstrom etwa 0,85 Ampere). Die Elektronenquelle für die End Hall-Ionenquelle war eine Hohlkathode. Dann wurde zwischen die Ionenquelle und die Substrate eine Sperre platziert, um den Ionenstrahl zu blockieren. 100 sccm Sauerstoffgas wurden in die Plasmakammer der Ionenquelle geleitet, das Argon abgeschaltet und das Octamethylcyclotetrasiloxan durch der Ionenquelle nachgeschaltete (etwa 1") Düsen in die Kammer gelassen. Das Anodenpotential betrug 72 Volt und der Anodenstrom 5,57 Ampere (Ionenstrahlstrom etwa 1,2 Ampere). Der Druck betrug während dieses Prozesses $1,25 \times 10^{-3}$ Torr. Nach 72minütigem Betrieb unter dieser Bedingung wurden das Ionenquellenplasma und der Ionenstrahl gelöscht, die Kammer auf Normaldruck gebracht und die Substrate entnommen. Die Proben waren im sichtbaren Licht wasserhell. Die Beschichtungsdicke betrug 7,6 Mikrometer, die Druckspannung $5,7 \times 10^8$ Dyn/cm². Die Härte der Beschichtung (gemessen mittels Nanoindruck) betrug 3,4 GPa. Die mit derselben Technik gemessene Härte von Quarz betrug 10 GPa.

Beispiel D

[0084] Ein dünner PET-Film (0,005 Inch) wurde über eine fast flache, jedoch leicht gekrümmte sattelförmige Elektrode in dem Plasmalab 80-Reaktor gespannt. Nach einminütiger O₂-Plasmavorbehandlung (0,1 Torr, 50 W) wurde eine 1 : 1-Mischung aus Hexamethyldisiloxan und O₂ (jeweils 100 sccm) in die Kammer geleitet und es erfolgte eine 4-minütige Abscheidung bei einem Druck von 0,15 Torr, einer Leistung von 250 W und einer Elektrodentemperatur von 20°C. Es entstand eine farblose, klare Beschichtung einer Dicke von etwa 4 µm. Die PET-Seite dieser Probe wurde dann auf einen weichen 0,03 Inch dicken PVC-Film laminiert. Während der entstandene Artikel sehr biegsam war und ohne Kurvenradius auf einen Kurvenradius von weniger als 0,3 cm gebogen werden konnte, war die beschichtete Seite des Laminats sehr kratzfest (bis Stahlwolle-Güteklasse #0). Ähnliche Beschichtungen auf PET-Filmsubstraten wiesen eine glasartige Abriebfestigkeit gegenüber Taber-Abrieb auf.

Beispiel E

[0085] Zwei 2" × 2" × 0,125" große CR-39-Flachsubstrate, eine CR-39-Linse, ein 2" × 2" × 0,125" großes Polycarbonatsubstrat, ein 0,125" dickes Polycarbonatsubstrat eines Durchmessers von 8" und ein Si-Wafer eines Durchmessers von 3" (001) wurden mittels Ultraschall in Isopropanol gereinigt und anschließend mit Stickstoffgas getrocknet. Die Proben wurden mit Kapton-Klebeband an Scheiben eines Durchmessers von 8,5" befestigt und die Scheiben auf einem Planetengetriebe in einer Unterdruckkammer aus rostfreiem Stahl angebracht, die anschließend mittels einer Diffusionspumpe eines Durchmessers von 10" auf einen Druck von 5×10^{-6} Torr evakuiert wurde. Die Proben wurden zwei Minuten lang mittels eines Argonionenstrahls, der in der End Hall-Ionenquelle (der vorangegangenen Beispiele) erzeugt worden war, unter Verwendung von 3 sccm Argongas, das direkt in die Plasmakammer der Ionenquelle eingeleitet wurde, sputter-geätzt. Das Anodenpotential betrug 50 Volt, der Anodenstrom 5,6 Ampere. Die Elektronenquelle für die End Hall-Ionenquelle war eine mit 3 sccm Argongas betriebene Hohlkathode. Nach dem Sputter-Ätzen der Substrate wurden etwa 16 sccm Octamethylcyclotetrasiloxan durch der Ionenquelle nachgeschaltete (etwa 1") Düsen in den Argonstrahl eingeleitet. Das Anodenpotential betrug 59 Volt, der Anodenstrom 5,8 Ampere (Ionenstrahlstrom etwa 1,5 Ampere). Nach 3,0-minütigem Betrieb unter diesen Bedingungen wurden 70 sccm Sauerstoffgas in die Plasmakammer der Ionenquelle geleitet und der Argonfluss auf 0,0 sccm reduziert. Das Anodenpotential betrug 57 Volt, der Anodenstrom 5,79 Ampere (Ionenstrahlstrom etwa 1,5 Ampere). Der Druck in der Kammer betrug $1,4 \times 10^{-3}$ Torr. Das Ionenquellenplasma und der Ionenstrahl wurden 40 Minuten nach der ersten Einleitung des Octamethylcyclotetrasiloxans gelöscht. Die Kammer wurde auf Normaldruck gebracht und die Proben entnommen. Die beschichteten Proben waren bei Betrachtung im sichtbaren Licht wasserhell. Auf den Proben wurde eine etwa 4,8 Mikrometer dicke Beschichtung abgeschieden.

[0086] Die Spannung der Beschichtung betrug $6,4 \times 10^8$ Dyn/cm². Die Zugdehnung bis Mikroriss der Beschichtung wurde mit Hilfe einer 4 Punkte-Biegetechnik bestimmt. Aus der Scheibe eines Durchmessers von 8" wurden 1 cm × 10 cm große beschichtete Polycarbonatstücke geschnitten und in der 4 Punkte-Biegevorrichtung montiert. Die Proben wurden gebogen, bis Mikrorisse in der Beschichtung beobachtet wurden. Der Kurvenradius wurde gemessen und die Dehnung berechnet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Dehnung bis Mikroriss 2,1–2,2% betrug.

[0087] Sämtliche Beispiele demonstrieren optisch sehr transparente, wasserhelle, spannungsarme, haftende, harte, abriebfeste Beschichtungen, die Silizium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten. Diese

Beschichtungen können mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit auf Kunststoffsubstraten abgeschieden werden. Diese Beschichtungen weisen eine Härte zwischen der von nass-chemisch erzeugten Polysiloxanbeschichtungen und der von Glas auf. Beim Auftragen auf Kunststoffsubstrate erzeugten diese Beschichtungen, die Silizium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, Taber-Abriebfestigkeits-Testergebnisse, die denen von Glas entsprachen. Diese Beschichtungen sind für Anwendungszwecke, bei denen optische Kunststoffsubstrate einen verbesserten Abriebschutz erfordern (z. B. Sonnenbrillengläser aus Kunststoff oder augenheilkundliche Gläser), besonders nützlich. Es können ähnliche Beschichtungen hergestellt werden, die Stickstoff enthalten.

[0088] Ein einzigartiger Vorteil der Anwendung des Ionenstrahlverfahrens zur Herstellung dieser Materialien ist die Beziehung zwischen Spannung und Härte. Es ist im Stand der Technik bekannt, dass Spannung und Härte häufig eng miteinander verbunden sind. Typischerweise gilt, je größer die Druckspannung, um so härter das Material. Im Fall der durch Injektion von Siloxanvorläufern in einen Sauerstoffionenstrahl erzeugten Si-, C-, O- und H-Materialien stellte sich unerwarteterweise heraus, dass die Härte der Beschichtung durch Erhöhung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Siloxanvorläufer erhöht wurde, während die Druckspannung gleichzeitig abnahm. Durch dieses Verfahren ist die Erzeugung harter, abriebfester Beschichtungen möglich, die unter Zugspannung stehen oder fast spannungsfrei sind. Dies ist ein sehr unerwartetes Ergebnis für ein energetisches Abscheidungsverfahren und ein wichtiger technischer Vorteil des Ionenstrahlverfahrens.

[0089] Man glaubt, dass die Reduzierung der Druckspannung mit zunehmender Härte die Folge des Kohlenstoffatzens aus der wachsenden Oberfläche durch die Sauerstoffionen oder aktivierten Sauerstoff in dem Ionenstrahl ist. Es wurde mittels energiedispersiver Spektroskopie beobachtet, dass das Kohlenstoffsignal in den abgeschiedenen Beschichtungen mit zunehmender Geschwindigkeit des Sauerstoffflusses bei einer festen Siloxanvorläufer-Fließgeschwindigkeit abnimmt. Man glaubt, dass die Reduzierung der Druckspannung mit zunehmender Härte bei dem erfindungsgemäßen Ionenstrahlverfahren einzigartig ist.

[0090] Bei Anwendung von Hochfrequenzplasma- oder Ionenstrahlverfahren zur Abscheidung der erfindungsgemäßen Beschichtungen können sehr hohe Abscheidungsgeschwindigkeiten bei gleichbleibender niedriger Substrattemperatur erreicht werden. Die Beschichtungen sind stark haftend und weisen einen hervorragenden Abriebschutz auf. Es können beispielsweise beschichtete Kunststoffsubstrate wie z. B. Linsen, deren Abriebfestigkeit der von Glas entspricht, hergestellt werden. Aufgrund der erreichbaren hohen Abscheidungsgeschwindigkeit der Beschichtung stellt die Erfindung ein wirtschaftliches Herstellungsverfahren bereit.

[0091] Aus der vorangegangenen Beschreibung kann ein Fachmann leicht entnehmen, dass die vorliegende Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Herstellung stark schützender und abriebfester Beschichtungen auf einer Vielzahl von Substraten wie z. B. optischen Kunststoffen bereitstellt. Äußerst wichtige technische Vorteile der vorliegenden Erfindung schließen die hervorragende Haftung der Beschichtungen, die hervorragende Abriebfestigkeit, die hohe Transparenz, die hohe Dehnung bis Mikroriss und die leichte und flexible Massenproduktion ein.

Patentansprüche

1. Abrasionsverschleißfestes beschichtetes Substratprodukt, das durch das Verfahren eines der Ansprüche 15–28 erhalten werden kann, umfassend ein Substrat und ein abrasionsverschleißfestes Beschichtungsmaterial, das Kohlenstoff, Wasserstoff, Silizium und Sauerstoff enthält; wobei das abrasionsverschleißfeste Beschichtungsmaterial die Eigenschaften einer Nanoeindringhärte im Bereich von ca. 2 bis 5 GPa und einer Dehnung bis Mikroriss von über ca. 1% hat.

2. Produkt nach Anspruch 1, bei dem das abrasionsverschleißfeste Beschichtungsmaterial im sichtbaren Spektrum eine Transparenz von über 85% hat.

3. Produkt nach Anspruch 1, bei dem das abrasionsverschleißfeste Beschichtungsmaterial eine Veränderung bei der Trübung von weniger als 2%, gemessen durch ASTM D1003 während des Abriebs nach Taber, unterliegt, wie in ASTM D1044 beschrieben ist.

4. Produkt nach Anspruch 1, bei dem die Dicke des abrasionsverschleißfesten Beschichtungsmaterials im Bereich von ca. 1 µm bis ca. 100 µm liegt.

5. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das abrasionsverschleißfeste Beschichtungsmaterial auch Stickstoff enthält.

6. Produkt nach Anspruch 1, bei dem das Substrat entweder ein Metall oder ein Polymer umfasst.
7. Produkt nach Anspruch 6, bei dem das Substrat ein Polymer ist.
8. Produkt nach Anspruch 7, bei dem das Polymersubstrat aus Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Acrylharzderivaten, Poly(allyldiglycolcarbonat), Copolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist.
9. Produkt nach Anspruch 7 oder 8, bei dem das beschichtete Substratprodukt darüber hinaus eine adhäsionsverstärkende Polymerschicht zwischen dem Substrat und dem abrasionsverschleißfesten Beschichtungsmaterial umfasst.
10. Produkt nach Anspruch 9, bei dem die adhäsionsverstärkende Schicht entweder ein Acrylpolymer oder ein Polysiloxanpolymer ist.
11. Produkt nach Anspruch 9 oder 10, bei dem die adhäsionsverstärkende Schicht weniger als 10 µm dick ist.
12. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Substrat ein augenheilkundliches Sehkorrekturglas, ein Sonnenbrillenglas, eine Flachlinse, eine Sicherheitslinse oder das Fenster eines Strichcodescanners umfasst.
13. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem das abrasionsverschleißfeste Beschichtungsmaterial mehrere Schichten mit mindestens zwei unterschiedlichen Brechungsindizes umfasst, um Reflexion bei vorbestimmten Wellenlängen zu reduzieren.
14. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem das abrasionsverschleißfeste Beschichtungsmaterial darüber hinaus eine äußere Schicht aus diamantartigem Kohlenstoff umfasst.
15. Verfahren zum Abscheiden eines aus C, H, Si und O bestehenden, abrasionsverschleißfesten Beschichtungsmaterials auf einem Grundsubstrat, welches Verfahren umfasst:
 - (a) die Oberfläche des Substrats chemisch zu reinigen, um Verunreinigungen zu entfernen;
 - (b) das Substrat in einer Unterdruckbeschichtungskammer anzubringen und die Luft aus der Kammer abzusaugen;
 - (c) die Oberfläche des Substrats mit einem Material zu ätzen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus energiereichen Ionen, reaktiven Arten und Gemischen davon besteht, um Restverunreinigungen noch weiter zu entfernen und um die Oberfläche zu aktivieren;
 - (d) auf der Oberfläche des Substrats eine Schicht des abrasionsverschleißfesten Materials abzuscheiden, indem das Substrat einem kohlenstoff-, wasserstoff-, silizium- und sauerstoffhaltigen Abscheidungsfluss ausgesetzt wird, bei dem die chemischen Vorläufer für den Abscheidungsfluss Siloxane, Silazane und Gemische davon mit Sauerstoff umfassen und durch ein Plasma erzeugt wurden, wobei der Abscheidungsfluss durch das Plasma aktiviert und das Substrat während der Abscheidung durch die energiereichen Ionen beschossen wird;
 - (e) den Druck in der Unterdruckkammer auf Normaldruck anzuheben; und
 - (f) ein Produkt zu entnehmen, das mit dem abrasionsverschleißfesten Material mit den Eigenschaften einer Nanoeindringhärte im Bereich von ca. 2 bis 5 GPa und einer Dehnung bis Mikroriss von über ca. 1% beschichtet ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem der Abscheidungsfluss auch Stickstoff und das abrasionsverschleißfeste Beschichtungsmaterial auch Stickstoff enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, bei dem der Abscheidungsfluss durch ein Hochfrequenzplasma aktiviert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, bei dem der Abscheidungsfluss durch ein Mikrowellenplasma aktiviert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, bei dem der Abscheidungsfluss durch ein Gleichstromplasma aktiviert wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, bei dem die chemischen Vorläufer für den Abscheidungsfluss Stoffe enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Hexamethyldisiloxan, Tetramethyl-

cyclotetrasiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Gemischen davon besteht.

21. Verfahren zum Abscheiden eines aus C, H, Si und O bestehenden, abrasionsverschleißfesten Beschichtungsmaterials auf einem Grundsubstrat, welches Verfahren umfasst:

- (a) die Oberfläche des Substrats chemisch zu reinigen, um Verunreinigungen zu entfernen;
- (b) das Substrat in einer Unterdruckbeschichtungskammer anzubringen und die Luft aus der Kammer abzusaugen;
- (c) die Oberfläche des Substrats mit einem Material zu ätzen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus energiereichen Ionen, reaktiven Arten und Gemischen davon besteht, um Restverunreinigungen noch weiter zu entfernen und um die Oberfläche zu aktivieren;
- (d) auf der Oberfläche des Substrats eine Zwischenschicht des abrasionsverschleißfesten Materials abzuscheiden, indem das Substrat einem kohlenstoff-, wasserstoff-, silizium- und sauerstoffhaltigen Abscheidungsfluss ausgesetzt wird, wobei das abrasionsverschleißfeste Material die Eigenschaften einer Nanoeindringhärte im Bereich von ca. 2 bis 5 GPa und einer Dehnung bis Mikroriss von über ca. 1% hat, und bei dem die chemischen Vorläufer für den Abscheidungsfluss Siloxane, Silazane und Gemische davon mit Sauerstoff umfassen und durch ein Plasma erzeugt wurden, wobei der Abscheidungsfluss durch das Plasma aktiviert und das Substrat während der Abscheidung durch die energiereichen Ionen beschossen wird;
- (e) auf der Zwischenschicht eine äußere Schicht aus diamantartigem Kohlenstoff abzuscheiden;
- (f) den Druck der Unterdruckkammer auf Normaldruck anzuheben; und
- (g) ein beschichtetes abrasionsverschleißfestes Produkt zu entnehmen.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem der Abscheidungsfluss durch ein Hochfrequenzplasma aktiviert wird.

23. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem der Abscheidungsfluss durch ein Mikrowellenplasma aktiviert wird.

24. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem der Abscheidungsfluss durch ein Gleichstromplasma aktiviert wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, bei dem die chemischen Vorläufer für den Abscheidungsfluss Stoffe enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Hexamethyldisiloxan, Tetramethylcyclotetrasiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan und Gemischen davon besteht.

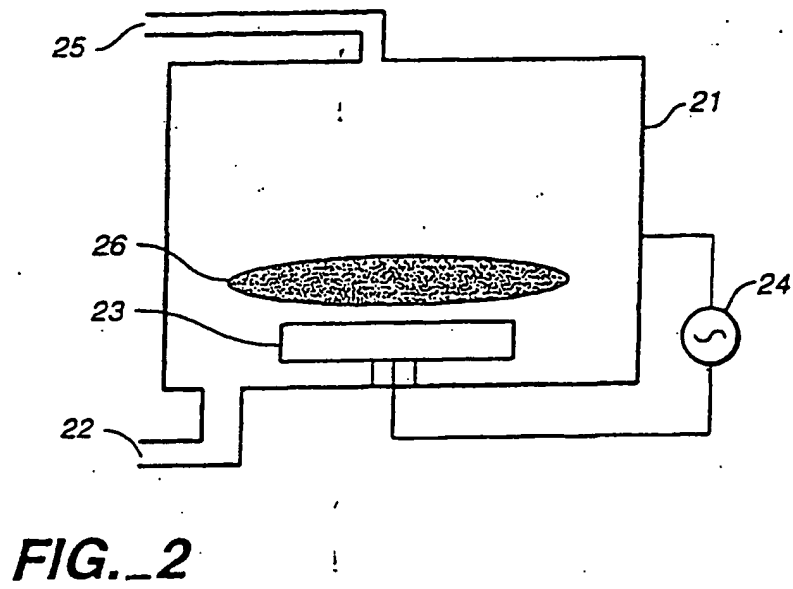
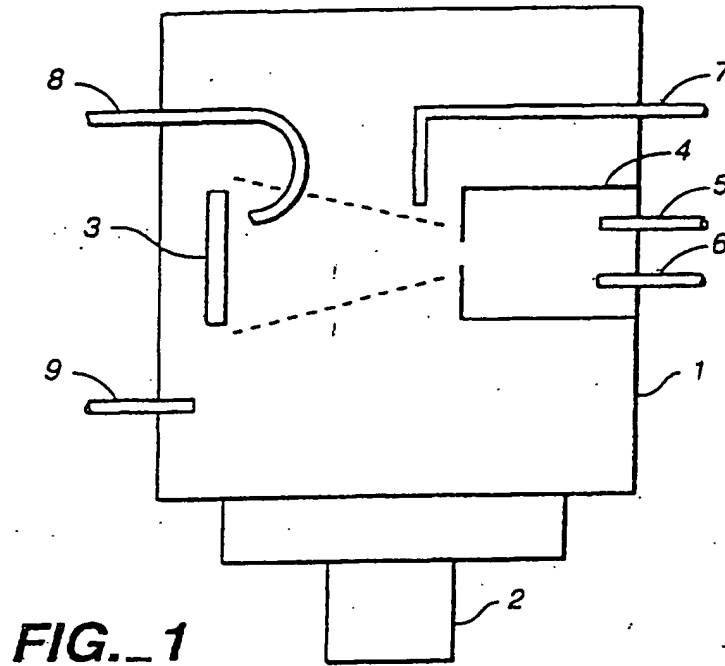
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, bei dem die nicht kristalline diamantartige Kohlenstoffschicht eine Dicke von 50 Å bis 100 µm hat.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, bei dem der Abscheidungsfluss auch Stickstoff enthält, und das abrasionsverschleißfeste Beschichtungsmaterial auch Stickstoff enthält.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 27, bei dem das abrasionsverschleißfeste Material im sichtbaren Spektrum eine Transparenz von über 85% hat.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



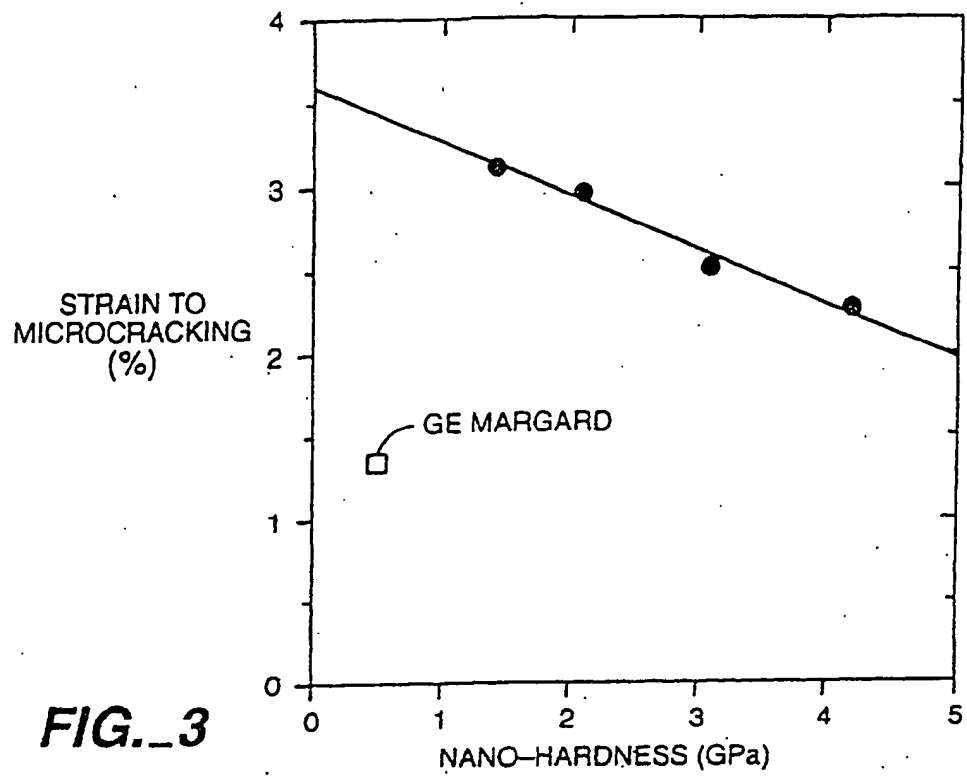


FIG._3

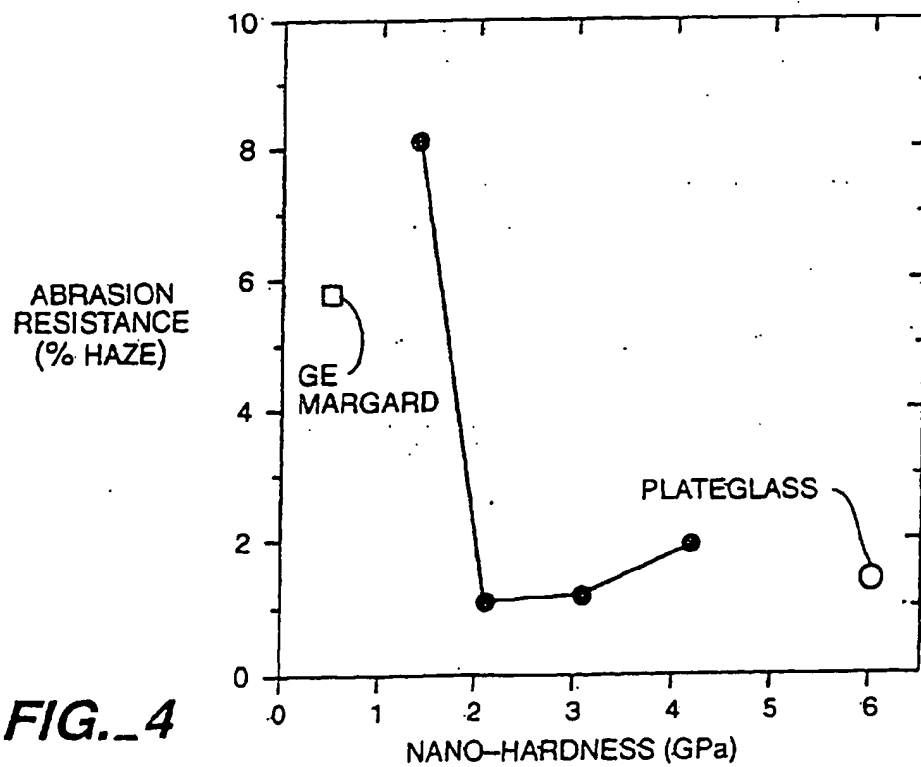


FIG._4